

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-194789

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
 G08K 5/36
 G08L 33/00
 G03F 7/004
 G03F 7/027
 G03F 7/029
 G03F 7/075
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-001896

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.2000

(72)Inventor : SATO KENICHIRO

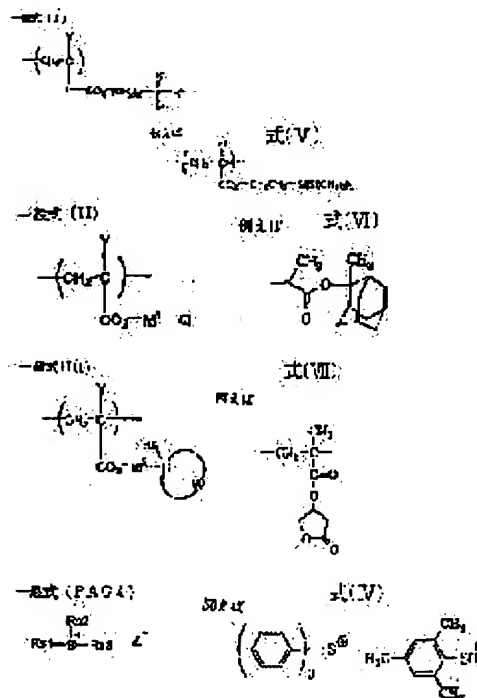
MIZUTANI KAZUYOSHI

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition having satisfactory sensitivity and resolving power in the formation of a contact hole pattern for the production of a semiconductor device, less liable to generate particles in a resist solution and excellent in line density dependency.

SOLUTION: The positive type photoresist composition contains (A) an acid-generating sulfonium salt compound of formula PAG4, e.g. formula IV and (B) an acid decomposable resin containing at least silicon-containing repeating units of formula I, e.g. formula V or repeating units of formula II, e.g. formula VI or repeating units of formula III, e.g. formula VII and having solubility to an alkali developing solution increased by the action of the acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開2001-194789

(P2001-194789A)

(43)公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ・コード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 43 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-1896(P2000-1896)

(22)出願日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外6名)

最終頁に続く

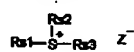
(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】 (修正有)

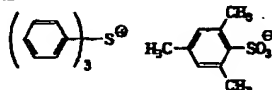
【課題】 半導体デバイス製造のコンタクトホールパターン形成において、十分な感度及び解像力を有し、更にレジスト液中のパーティクルの発生が少なく、疎密依存性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A)一般式(PAG4)で表される酸を発生するスルホニウム塩化合物、(B)一般式(I)のシリコン含有繰返し単位と、(II)、(III)の構造の繰返し単位のうち少なくともいずれかの繰返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂を含有することを特徴とする。

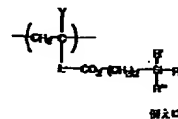
一、試 (PAG 4)



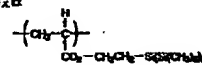
·例元位



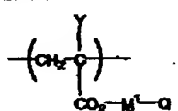
—式 (I)



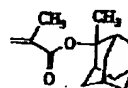
例 2.1



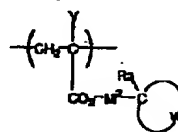
一試 (II)



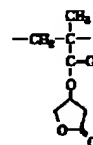
例えば



—式(II)



例文1



【特許請求の範囲】

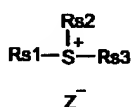
【請求項1】(A)一般式(PAG4)で表される活性光線または放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物、

(B)一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(II)又は一般式(III)で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかの繰り返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂

(C)上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種類の溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトリソジスト組成物。

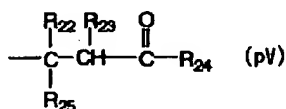
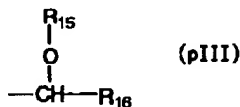
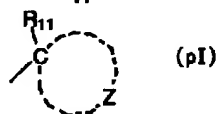
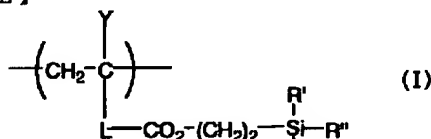
【化1】

(PAG4)

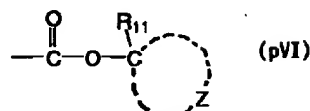
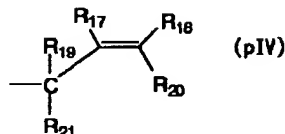
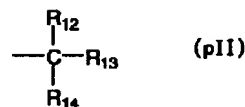


一般式(PAG4)中、Rs1~Rs3は各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す。またRs1~Rs3のうちの2つはそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。Z⁻は、対アニオンを表す。

【化2】



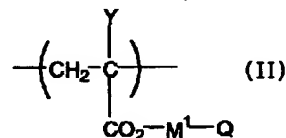
*



一般式(pI)~(pVI)中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂~R₁₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂~R₁₄のうち少なくとも1つ、あるいはR₁₅及びR₁₆のうちの少なくとも1つ※50

*一般式(I)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''及びR'''はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐のアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

【化3】



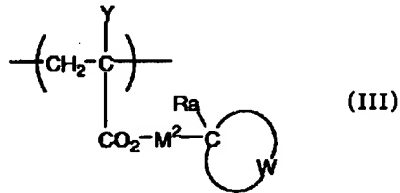
式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基または塩素原子を表す。M¹は単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。Qは下記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基を表す。

【化4】

※いずれか一方は脂環式炭化水素基を表す。R₁₇~R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₇~R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉及びR₂₁のうちの少なくともいずれか一方は炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または脂環式炭化水素基を表す。R₂₂~R₂₅は、各々独立に、炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキ

ル基、または脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

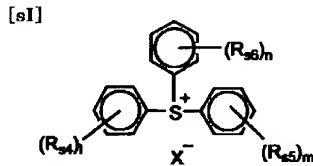
【化5】



一般式(III)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。M²は、単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。Raは、水素原子、または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Wは、結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成するのに必要な原子群を表す。

【請求項2】(A)のスルホニウム塩化合物が、下記一般式[s I]で表される、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化6】



一般式[s I]中、R₄₄~R₄₆はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアシロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基を表す。

l: 1~5

m: 0~5

n: 0~5を表す。

l+m+n=1の時、R₄₄は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアシロキシ基を表す。

X: R-SO₃、

R: 置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J.C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116(1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現行プロセスの主流となっている。

【0004】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴い、さらに高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかないうちに、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴う問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さの比を大きくすることができなくなった。

【0005】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テ

クノロジー、74(1981) [Solid State Technology, 74(1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO₂ RIE (リアクティブイオンエッチング) によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0006】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0007】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトリソレジスト、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0008】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波長化が進行し、今やKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。この様な短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、トピチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。ArFエキシマレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有ポリマーは、例えば特開平8-160623号、特開平10-324748号、特開平11-60733号、特開平11-60734号に開示さ

れている。

【0009】SPIE、第3678巻、241項には、酸分解性エステル末端にトリシ(トリメチルシリル)シリルエチル基を含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。また、SPIE、第3678巻、214項及び562項には、酸分解性エステル末端にトリメチルエービス(トリメチルシリル)ジシラヘプチルメチルプロピルエステルを含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。しかしながら、これらの技術でもラインボトム部のすそ引き等やライントップ部のラウンド化という問題点が存在した。

【0010】半導体デバイスの製造において、微細な線幅を形成する目的とは別に、半導体デバイスの電極用金属を半導体表面まで通す穴、即ちコンタクトホールの形式に関しても微小化が進んでおり、これに適したポジ型フォトリソレジスト組成物が要求されている。ところが、これまで微小なコンタクトホールをあけるために、どの様にレジスト素材を設計すればよいか全く知られていなかった。必ずしも上記のような微細な線幅を得るのに適したレジストがコンタクトホール用途にも適さないことがわかった。更に、レジスト液の保存安定性において改善の余地があった。例えば、化学増幅系フォトリソレジストを液の状態で保存した場合に、該樹脂と光酸発生剤との相溶性が悪く、液中にパーティクルが発生したり、レジスト性能が劣化するなどの問題点がまだ存在した。

【0011】また、上記の技術でも疎密依存性についても問題を抱えていた。最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるためレジストには様々な性能が求められている。その一つが疎密依存性である。デバイスにはラインが密集した部分と、逆にラインと比較しスペースが広いパターン、更に孤立ラインが存在する。このため、種々のラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによる解決方法が明確でないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、コンタクトホールパターン形成において、十分な感度及び解像力を有するポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、レジスト液中のパーティクルの発生が少なく、更に疎密依存性に優れたポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。即ち、上記目的は、下記構成を有するポジ型フ

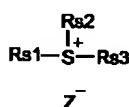
ोटレジスト組成物を用いることにより達成される。

【0014】(1)(A)一般式(PAG4)で表される活性光線または放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物、(B)一般式(I)で表される繰返し単位と、一般式(II)又は一般式(III)で表される繰返し単位のうち少なくともいずれかの繰返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(C)上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種類の溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

【化7】

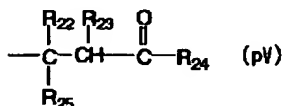
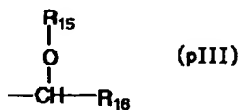
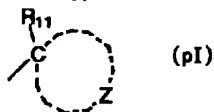
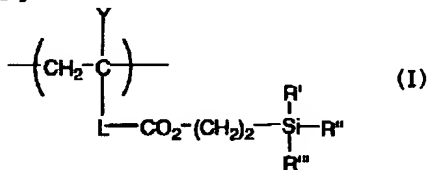
(PAG4)



【0016】一般式(PAG4)中、Rs1~Rs3は各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す。またRs1~Rs3のうちの2つはそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。Z⁻は、対アニオンを表す。

【0017】

【化8】

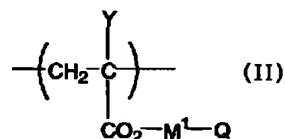


【0022】一般式(pI)~(pVI)中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂~R₁₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基※50

*【0018】一般式(I)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''及びR'''はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐のアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

【0019】

【化9】

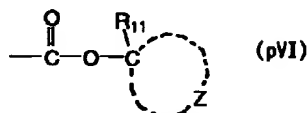
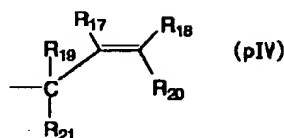
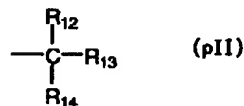


【0020】式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基または塩素原子を表す。M¹は単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。Qは下記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基を表す。

【0021】

【化10】

*30

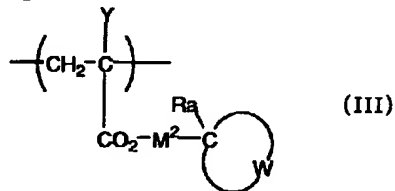


※または脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂~R₁₄のうち少なくとも1つ、あるいはR₁₅及びR₁₆のうちの少なくともいずれか一方は脂環式炭化水素基を表す。R₁₇~R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₇~R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式

炭化水素基を表す。また、 R_{19} 及び $_{21}$ のうちの少なくとも一方は炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0023】

【化11】

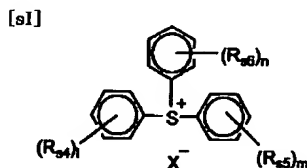


【0024】一般式(III)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。 M^2 は、単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有しているもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。 Ra は、水素原子、または置換基を有しているもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 W は、結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成するのに必要な原子群を表す。

【0025】(2)(A)のスルホニウム塩化合物が、下記一般式[sI]で表される、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0026】

【化12】



【0027】一般式[sI]中、 $R_{54} \sim R_{56}$ はそれぞれ水素原子、置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよいシクロアルキル基、置換基を有しているもよいアルコキシ基、置換基を有しているもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有しているもよいアシル基、置換基を有しているもよいアシロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基を表す。

l: 1~5

m: 0~5

n: 0~5を表す。

l+m+n=1の時、 R_{54} は置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよいシクロアルキ

ル基、置換基を有しているもよいアルコキシ基、置換基を有しているもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有しているもよいアシル基、置換基を有しているもよいアシロキシ基を表す。 $X: R-SO_3$ 、 R : 置換基を有しているもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素基を表す。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

10 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物(以下、光酸発生剤ともいう。)このような光酸発生剤としては、一般式(PAG4)で表される、活性光線または放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物である。ここで、発生する酸としては、スルホン酸、カルボン酸、ジスルホニルイミド、N-スルホニルイミド等が挙げられる。本発明において、(B)成分とともに上記の一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を用いることで、コンタクトホールの解像度が良好になる。

20 【0029】ここで一般式(PAG4)中、 $R_{s1} \sim R_{s3}$ は各々独立に、置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよいアリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましくはアリール基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプタチル基、オクタチル基が挙げられる。これらの好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

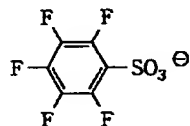
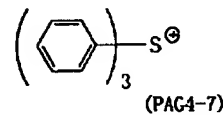
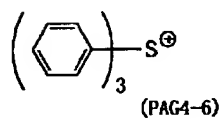
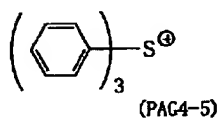
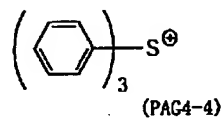
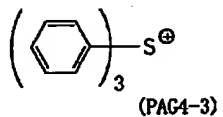
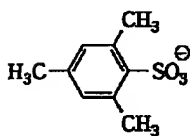
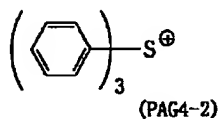
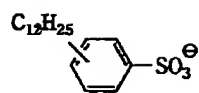
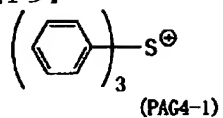
【0030】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の脂肪族炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を有するスルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料、メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0031】また $R_{s1} \sim R_{s3}$ のうちの2つはそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0032】上記光酸発生剤の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

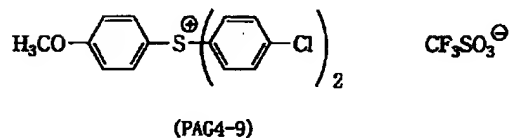
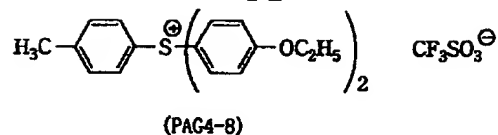
【化13】



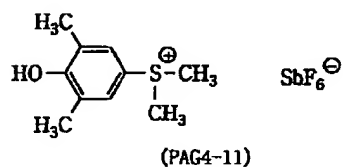
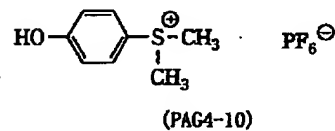
【0034】

【化14】

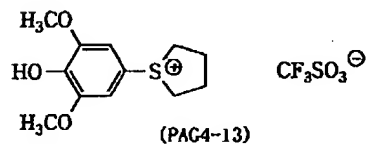
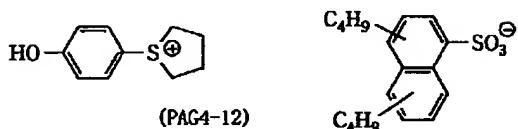
12



10



20

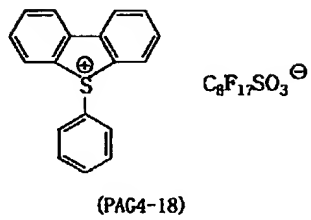
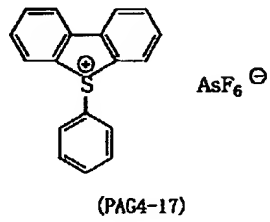
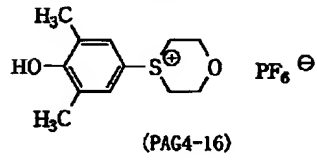
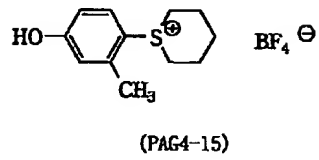
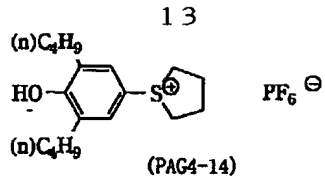


30 【0035】

【化15】

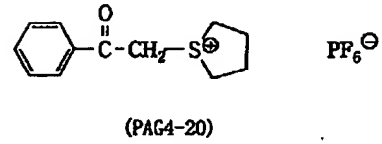
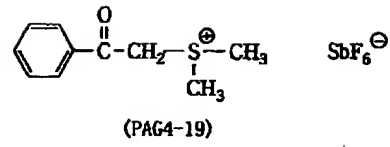
(8)

特開2001-194789

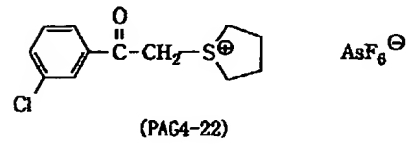
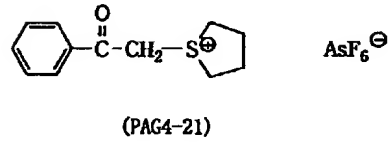


【0036】
【化16】

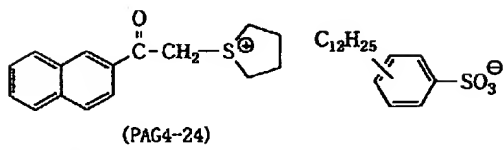
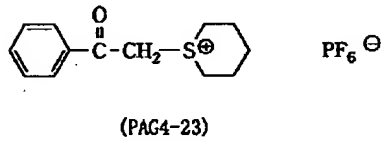
14



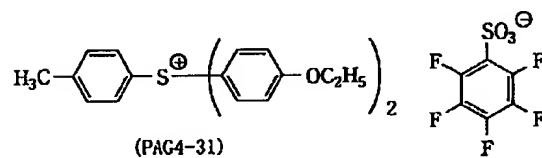
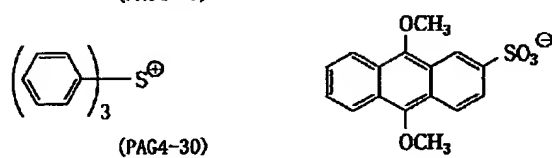
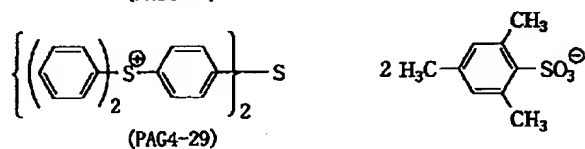
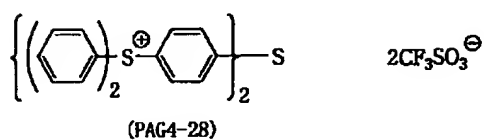
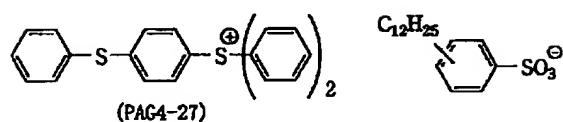
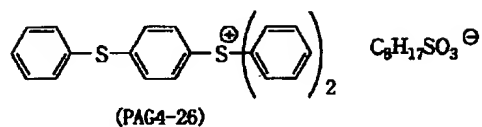
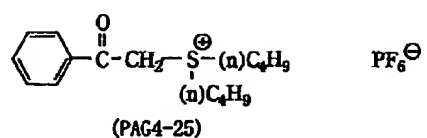
10



20

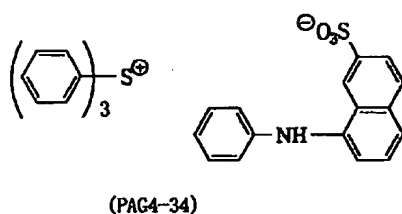
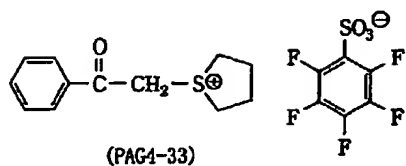
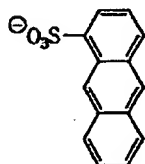
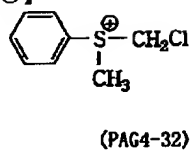


30 【0037】
【化17】

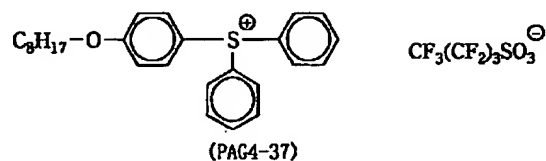
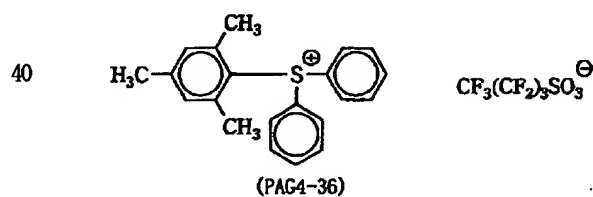
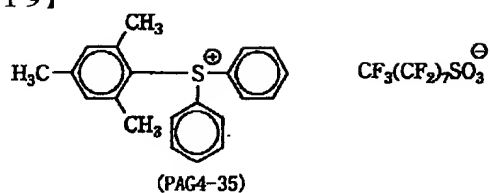


【0038】

【化18】



*【化19】



【0039】

* 50

【0040】一般式(PAG4)で示される上記スルホニウム塩は、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0041】本発明において、光酸発生剤としては、上記一般式[s I]で表される光酸発生剤が特に好ましい。これにより、レジスト組成物溶液を調液後のパーティクルの数及びその調液から経時保存後のパーティクルの増加数を軽減できる。前記一般式[s I]における、Rs4~Rs6のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基、ヘキサデカニル基のような炭素数1~25個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基等のような炭素数3~25個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデカンオキシ基等のような炭素数1~25個のものが挙げられる。

【0042】アルコキシカルボニル基としては、置換基を有してもよい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基もしくはt-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、n-ヘキシロキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-ドデカンオキシカルボニル基等のような炭素数2~25個のものが挙げられる。アシル基としては、置換基を有してもよい、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、t-ブチルカルボニル基、t-アミルカルボニル基等のような炭素数1~25個のものが挙げられる。アシロキシ基としては、置換基を有してもよい、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、t-ブチリルオキシ基、t-アミリルオキシ基、n-ヘキサンカルボニロキシ基、n-オクタンカルボニロキシ基、n-ドデカンカルボニ

ロキシ基、n-ヘキサデカンカルボニロキシ基、等のような炭素数2~25個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を挙げることができる。

【0043】これらの基に対する置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。また、 $1+m+n=1$ の時、Rs4は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアシロキシ基を表す。また、R4は、炭素数2個以上が好ましく、より好ましくは炭素数4個以上である。

【0044】上記の中でも、Rs4~Rs6の置換基を有していてもよい、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、デカニル基が好ましく、シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基が好ましく、アルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデカンオキシ基が好ましく、アルコキシカルボニル基としては、置換基を有してもよい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、n-ヘキシロキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-ドデカンオキシカルボニル基が好ましく、アシル基としては、置換基を有してもよい、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、t-ブチルカルボニル基、t-アミルカルボニル基が好ましく、アシロキシ基としては、置換基を有してもよい、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、t-ブチリルオキシ基、t-アミリルオキシ基、n-ヘキサンカルボニロキシ基、n-オクタンカルボニロキシ基が好ましい。

【0045】また、炭素数5個以上の、置換基を有していてもよい、アルキル基としてはn-ペンチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、デカニル基が好ましい。炭素数5個以上の、置換基を有していてもよい、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基、

シクロオクチル基、シクロドデカニル基が好ましい。炭素数5個以上の、置換基を有していてもよい、アルコキシ基としては、ペンチルオキシ基、*t*-アミロキシ基、ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、ドデカンオキシ基が好ましい。炭素数5個以上の、置換基を有していてもよい、アルコキシカルボニル基としては、ペンチルオキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、ドデカンオキシカルボニル基が好ましい。炭素数5個以上の、置換基を有していてもよい、アシル基としては、パレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、*t*-アミルカルボニル基が好ましい。炭素数5個以上の、置換基を有していてもよいアシロキシ基としては、*t*-アミリルオキシ基、*n*-ヘキサニルカルボニロキシ基、*n*-オクタニルカルボニロキシ基が好ましい。これらの基に対する置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基、塩素原子、臭素原子、シアノ基、水酸基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基が好ましい。

【0046】本発明で使用される一般式[SI]で表されるスルホニウム化合物は、その対アニオン、X⁻として、上記のように特定の構造を有するスルホン酸を用いる。対アニオンにおける、Rの置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、炭素数1〜20個の直鎖あるいは分岐したアルキル基、または環状のアルキル基を挙げることができる。また、Rは置換基を有していてもよい芳香族基を挙げることができる。上記のRのアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基等の炭素数1〜20のものを挙げることができる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、樟脳基、トリシクロデカニル基、メンチル基等を挙げることができる。芳香族基としては、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0047】上記の中でも、Rの置換基を有していてもよい、アルキル基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、ノナフルオロブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ヘptaデカフルオロオクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、環状アルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、樟脳基、を挙げることができる。芳香族基としては、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、*p*-トルイル基、*p*-

フルオロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-ヒドロキフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、メシチル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-ヒドロキシ-2-ナフチル基を挙げることができる。

【0048】上記の各置換基の中でも、より好ましいR_{s4}〜R_{s6}の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、*t*-アミロキシ基、ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、*t*-ブチルカルボニル基、*t*-アミルカルボニル基、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、*t*-ブチリルオキシ基、*t*-アミリルオキシ基、*n*-ヘキサニルカルボニロキシ基、*n*-オクタニルカルボニロキシ基、水酸基、塩素原子、臭素原子、ニトロ基である。

【0049】より好ましい炭素数5個以上の基の具体例としては、*n*-ペンチル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、デカニル基、シクロヘキシル基、ペンチルオキシ基、*t*-アミロキシ基、ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、ドデカンオキシ基、ペンチルオキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、ドデカンオキシカルボニル基、パレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、*t*-アミルカルボニル基、*t*-アミリルオキシ基、*n*-ヘキサニルカルボニロキシ基、*n*-オクタンカルボニロキシ基である。

【0050】より好ましいスルホン酸置換基Rの具体例としては、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、*n*-ブチル基、ノナフルオロブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ヘptaデカフルオロオクチル基、2-エチルヘキシル基、樟脳基、フェニル基、ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、*p*-トルイル基、*p*-フルオロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、メシチル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-ヒドロキシ-2-ナフチル基である。

【0051】発生する酸の総炭素数としては1〜30個が好ましい。より好ましくは1〜28個であり、更に好ましくは1〜25個である。その総炭素数が1個未満の場合、*t*-*top*形状になるなどパターン形成に支障を

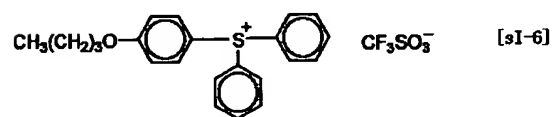
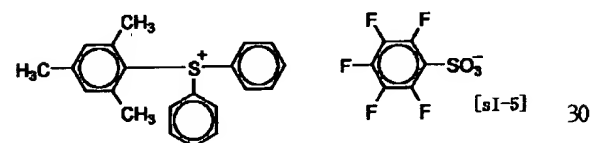
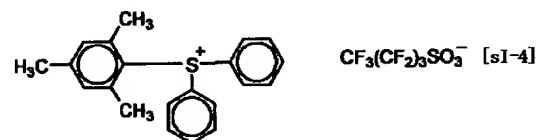
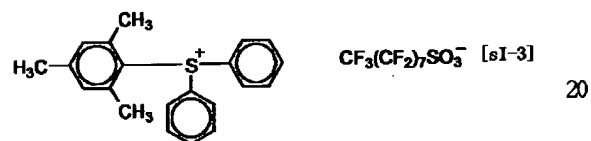
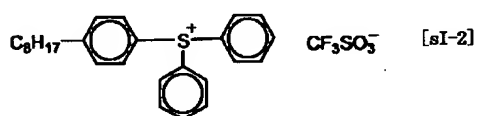
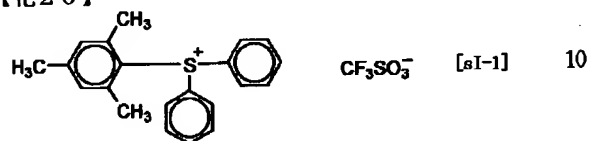
きたす場合があり、30個を超えると、現像残渣が生じる場合があるなど好ましくない。以下に、一般式[sI-1]で表される化合物の具体例としては、下記[sI-1]～[sI-20]を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

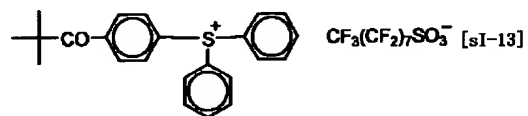
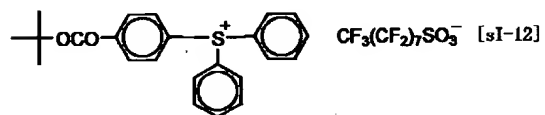
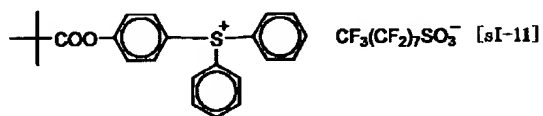
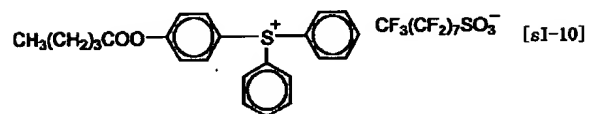
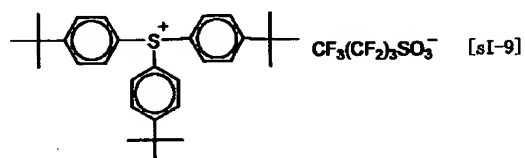
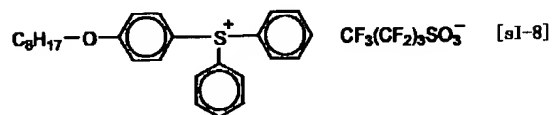
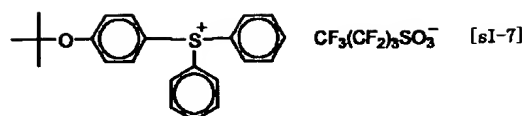
【0053】

【化21】

【0052】

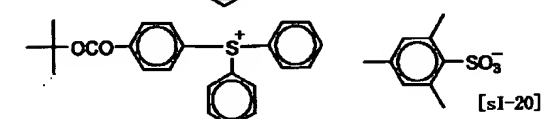
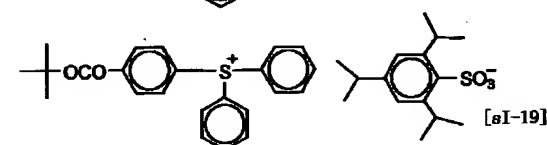
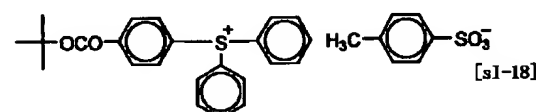
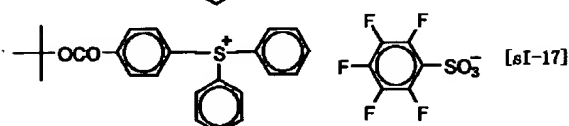
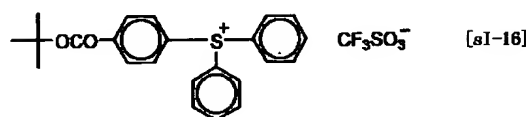
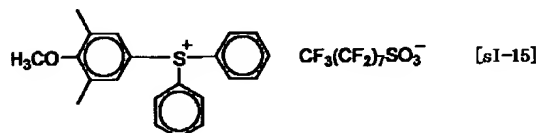
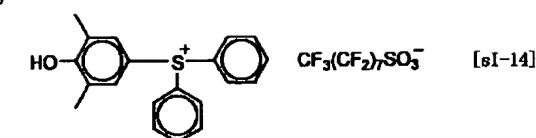
【化20】





【0054】

* * 【化22】



【0055】次に、本発明のホジ型フォトレジスト組成物における、前記一般式 [sI] で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）とともに併用できる光酸発生剤について説明する。

【0056】本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0057】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0058】米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photoch

em., 36, 85, 39, 317(1987), B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965), P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975), M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975), J. W. Walke et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988), S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985), H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972), S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985), E. Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNDOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8), G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199,672号、同84,515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0059】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982), S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986), S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988), Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0060】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

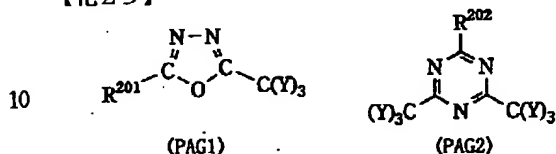
【0061】上記活性光線または放射線の照射により分

解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0062】

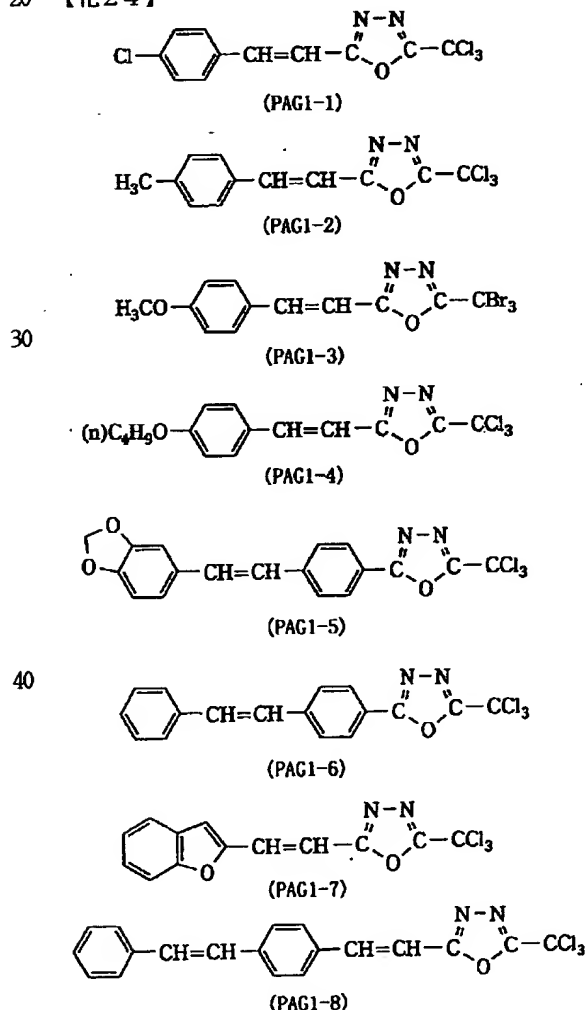
【化23】



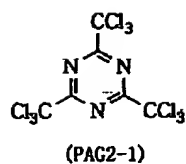
【0063】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0064】

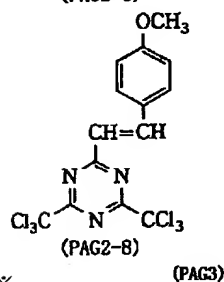
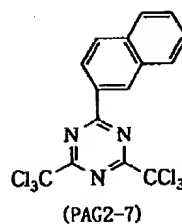
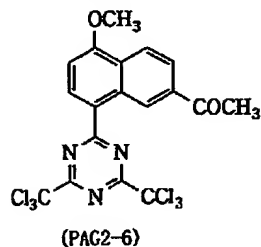
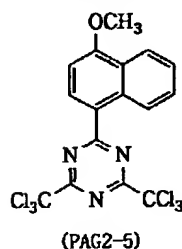
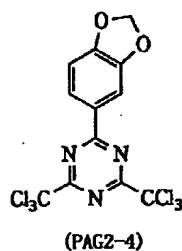
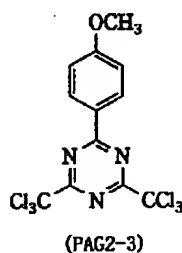
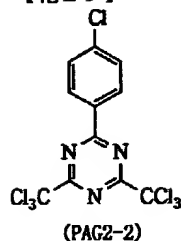
【化24】



【0065】



* * 【化25】

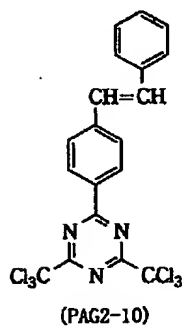
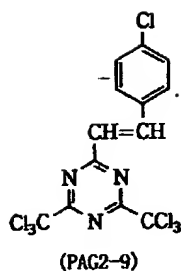


(PAG3)

※

【0066】

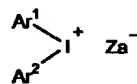
【化26】



【0067】(2) 下記一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩。

【0068】

【化27】



【0069】ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0070】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0071】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

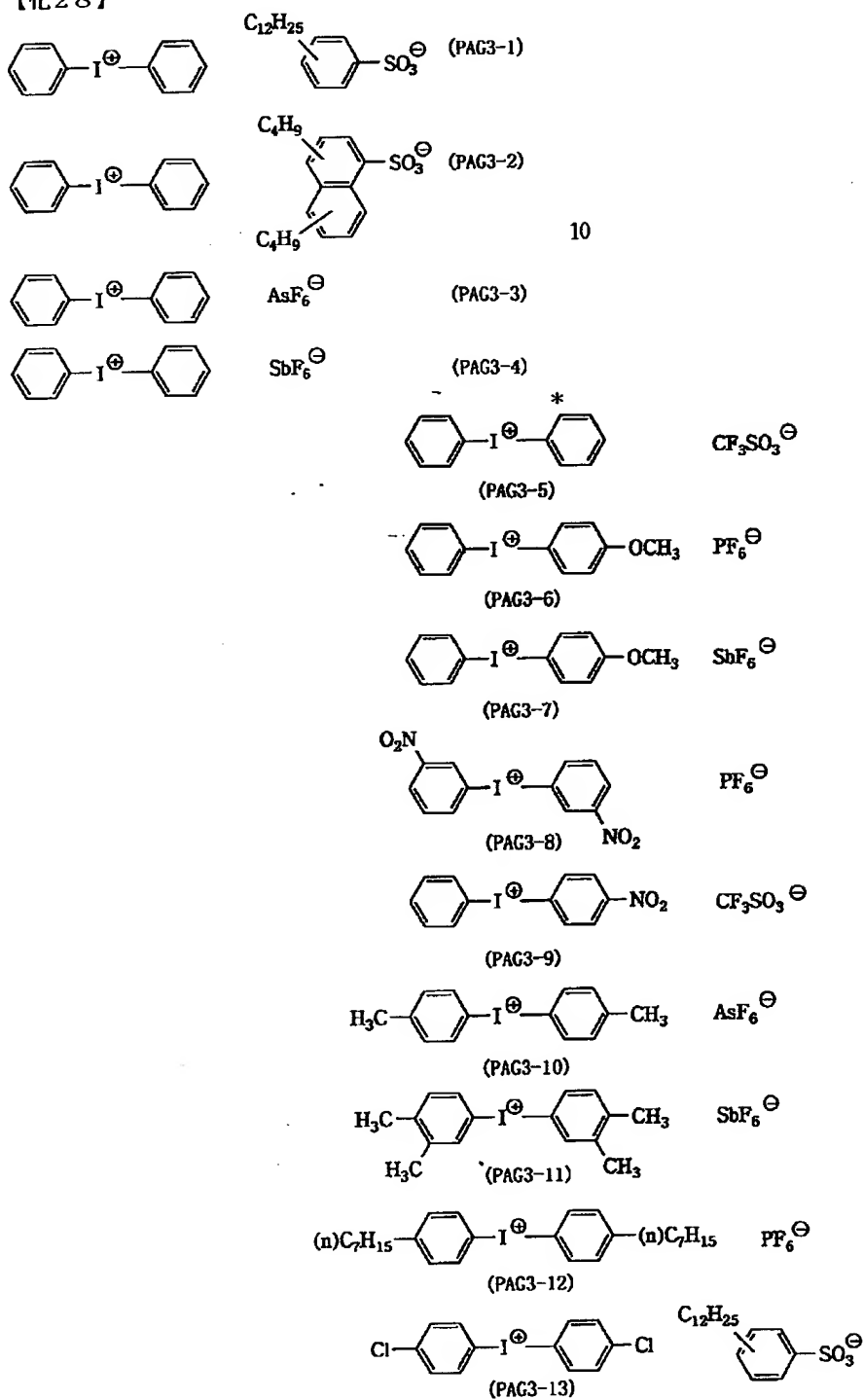
れるが、これらに限定されるものではない。

*【0073】

【0072】

【化29】

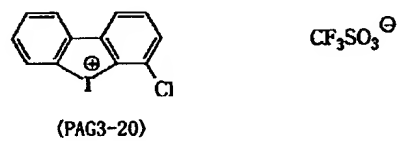
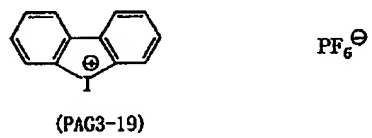
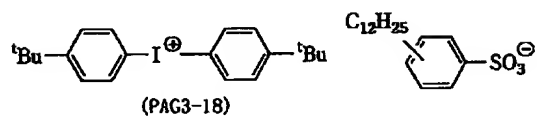
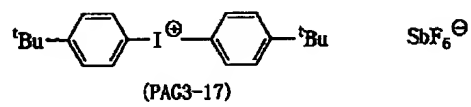
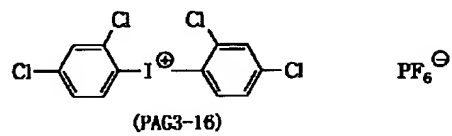
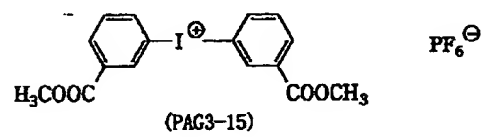
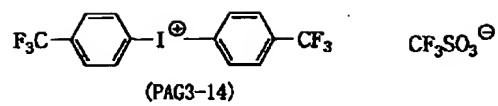
【化28】



【0074】

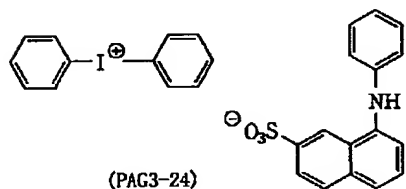
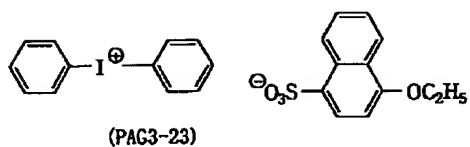
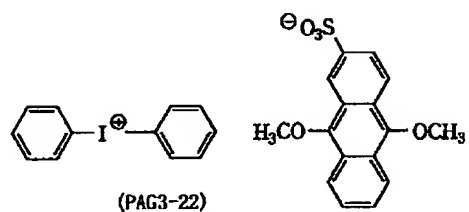
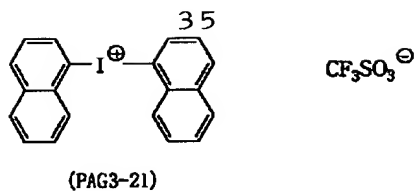
※ ※【化30】

33



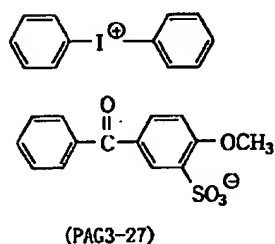
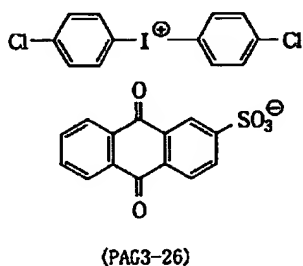
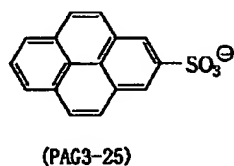
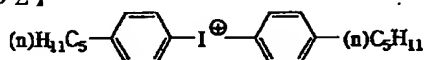
【0075】

【化31】



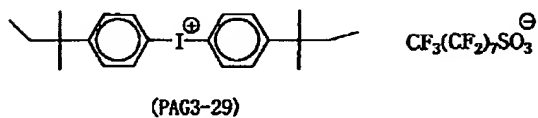
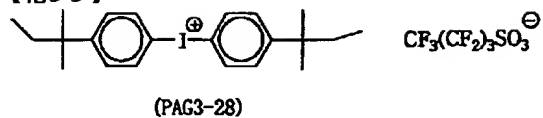
【0076】

【化32】



【0077】

【化33】



10

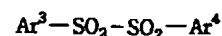
【0078】一般式(PAG3)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. A m. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycok et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

20

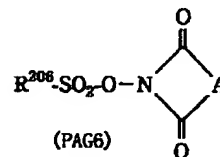
【0079】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0080】

【化34】



(PAG5)



30

【0081】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

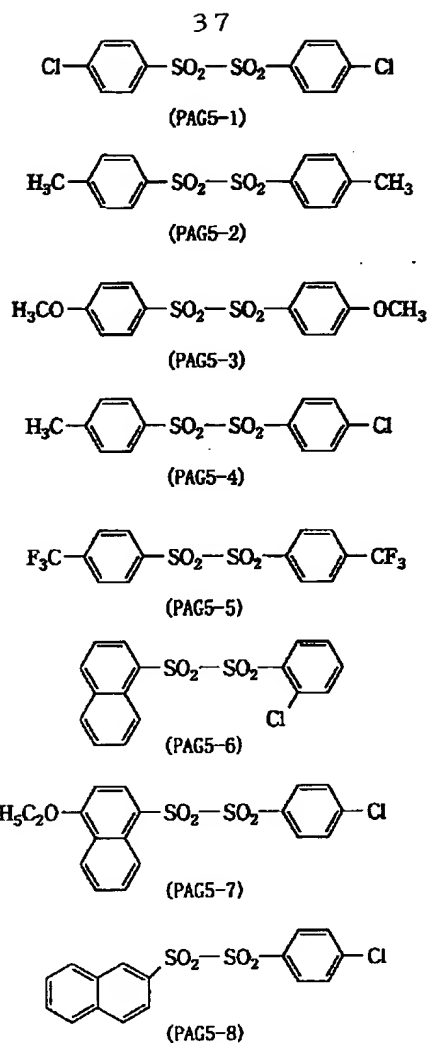
【0082】

【化35】

40

(20)

特開2001-194789

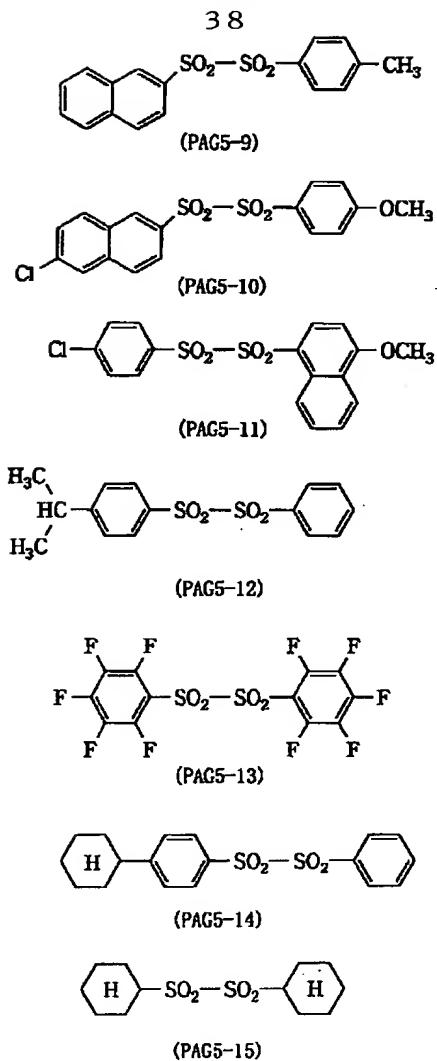


【0083】
【化36】

10

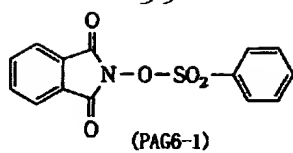
20

30

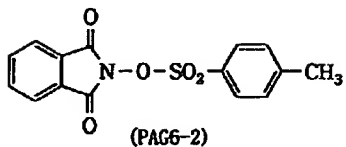


【0084】
【化37】

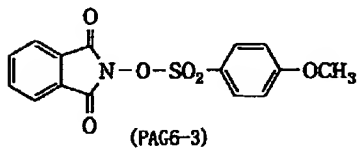
39



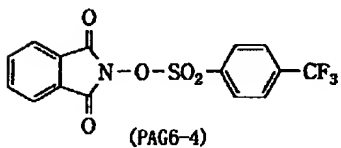
(PAG6-1)



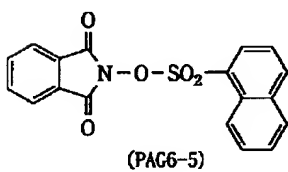
(PAG6-2)



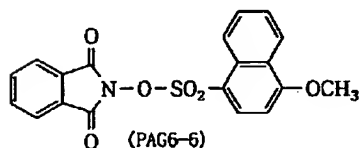
(PAG6-3)



(PAG6-4)



(PAG6-5)

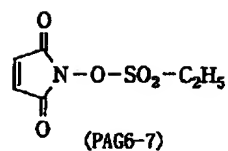


(PAG6-6)

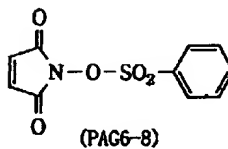
【0085】

【化38】

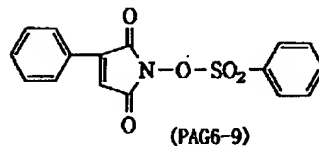
40



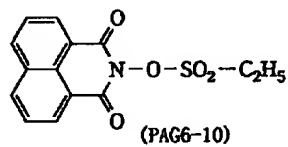
(PAG6-7)



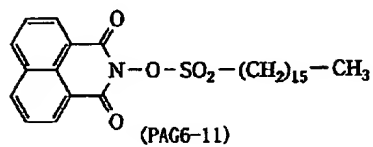
(PAG6-8)



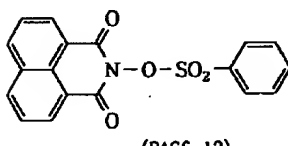
(PAG6-9)



(PAG6-10)



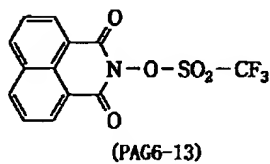
(PAG6-11)



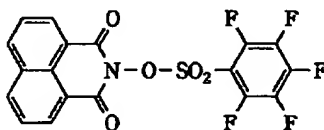
(PAG6-12)

【0086】

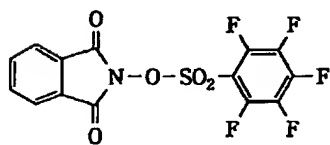
【化39】



(PAG6-13)



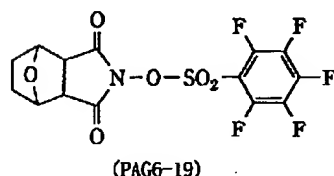
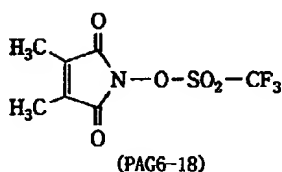
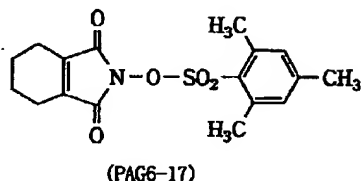
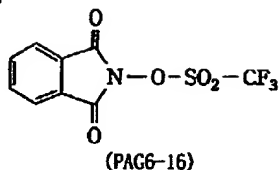
(PAG6-14)



(PAG6-15)

【0087】

【化40】

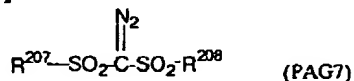


(4) ジアゾジスルホン誘導体化合物

ジアゾジスルホン誘導体化合物としては、下記一般式 (PAG7) で示されるものが挙げられる。

【0088】

【化41】



【0089】ここでR²¹、R²²は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。アルキル基としては、炭素数が1～20までの直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基もしくはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基としては、炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基が好ましい。

【0090】ここで置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ

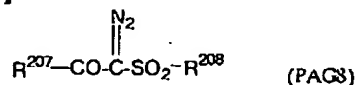
基、アセチル基などが挙げられる。

【0091】ジアゾジスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ヘプチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(オクチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ノニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(デシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ドデシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4,6-トリフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-ニトロフェニルスルホニル)ジアゾメタン。

【0092】(5) ジアゾケツスルホン誘導体化合物
ジアゾケツスルホン誘導体化合物としては、下記一般式 (PAG8) で示されるものが挙げられる。

【0093】

【化42】



40 【0094】ここでR²¹、R²²は、上記 (PAG7) の R²¹、R²²と同義である。ジアゾケツスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

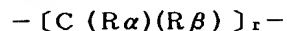
【0095】メチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、メチルスルホニル-4-プロモベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-4-プロモベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-2-メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3-メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-メチルフェニル

ージアゾメタン、フェニルスルホニル-3-メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3-クロロベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-クロロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-3-クロロベンゾイル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4-クロロフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-フルオロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4-フルオロフェニル-ジアゾメタン。

【0096】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～15重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.01重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が20重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。また併用できる光酸発生剤は、本発明の光酸発生剤の添加量の300重量%以下であり、好ましくは200重量%以下、更に好ましくは100重量%以下である。

【0097】次に（B）上記酸分解性樹脂（酸分解性樹脂ともいう）について説明する。式（I）において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''、R'''はそれぞれ独立に直鎖または分岐を有するアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基を表す。上記Lにおける2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基より群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0098】上記Lにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R α 、R β は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポ

キシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基としては、炭素数5～8個のものが挙げられ、具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。

【0099】R'、R''、R'''において、上記アルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、中でも最も好ましいのはメチル基である。トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。上記一般式（I）で表される繰返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0100】

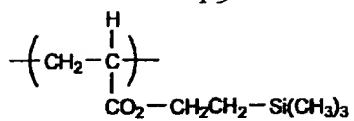
30 【化43】

(24)

特開2001-194789

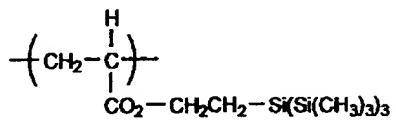
46

45

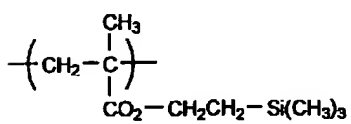
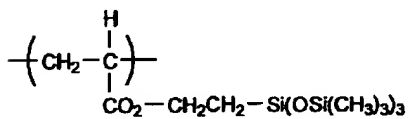


【0101】

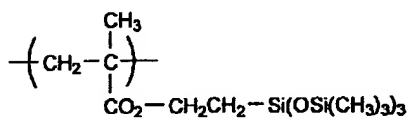
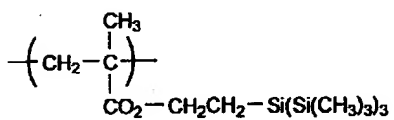
【化44】



10

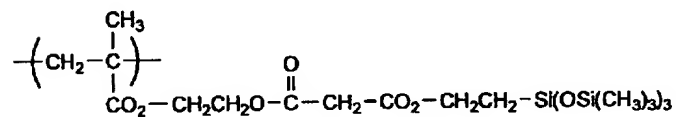
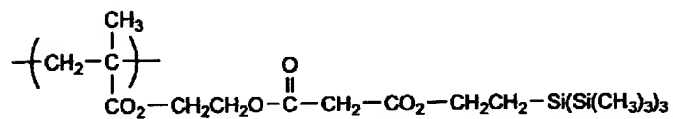
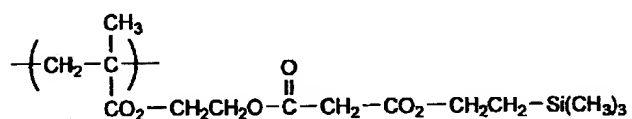
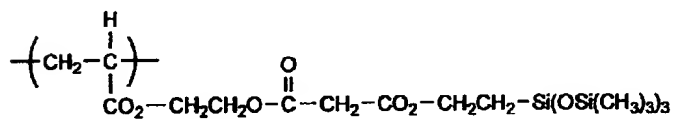
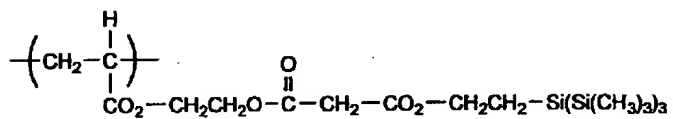
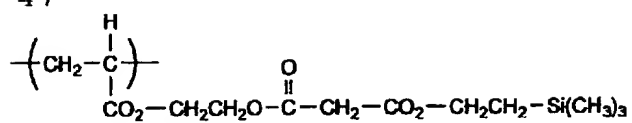


20



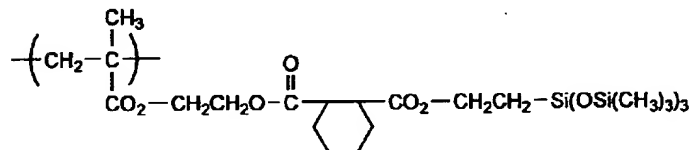
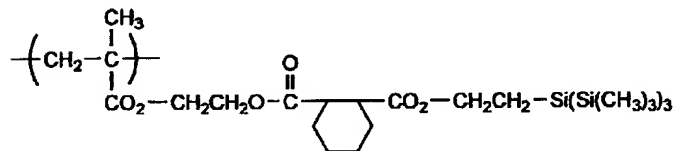
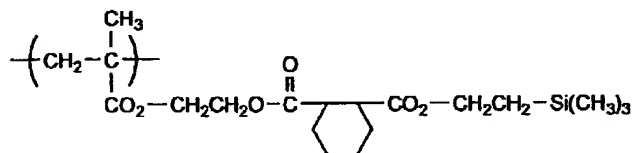
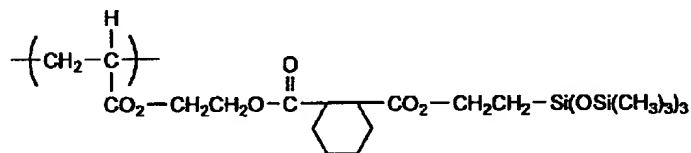
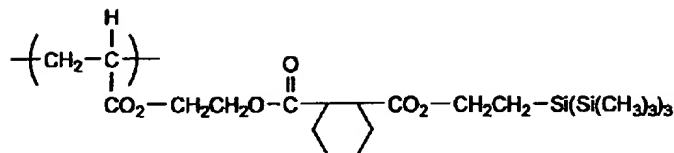
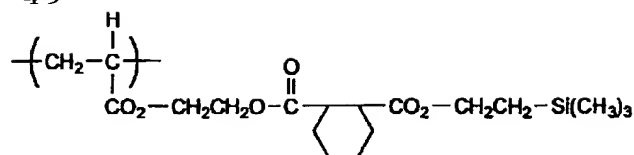
47

48



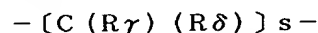
【0102】

* * 【化45】



【0103】一般式(II)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基または塩素原子を表す。M¹は単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。

【0104】上記M¹におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R_γ、R_δは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ

*基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。sは1~10の整数を表す。

【0105】アリーレン基としては、炭素数6~10の芳香環基が好ましく、例えばフェニレン基、ナフチレン基が挙げられる。置換アリーレン基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル等の炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基が挙げられる。中でも好ましいM¹の構造として挙げられるのは、単結合及び酸の作用によりエステル基とM¹の間が解裂できる様な構造である。このような構造としては、例えば-C(CH₃)₂-、-C(CH₂CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂CO₂-、-C(CH₂CH₃)₂CO₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)CO₂-が挙げられる。中でも単結合、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)₂CO₂-が好ましい。

*50 【0106】Qは上記一般式(pI)~(pVI)で表さ

れる脂環式炭化水素構造を含む基を表す。一般式 (p I) ~ (p VI) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

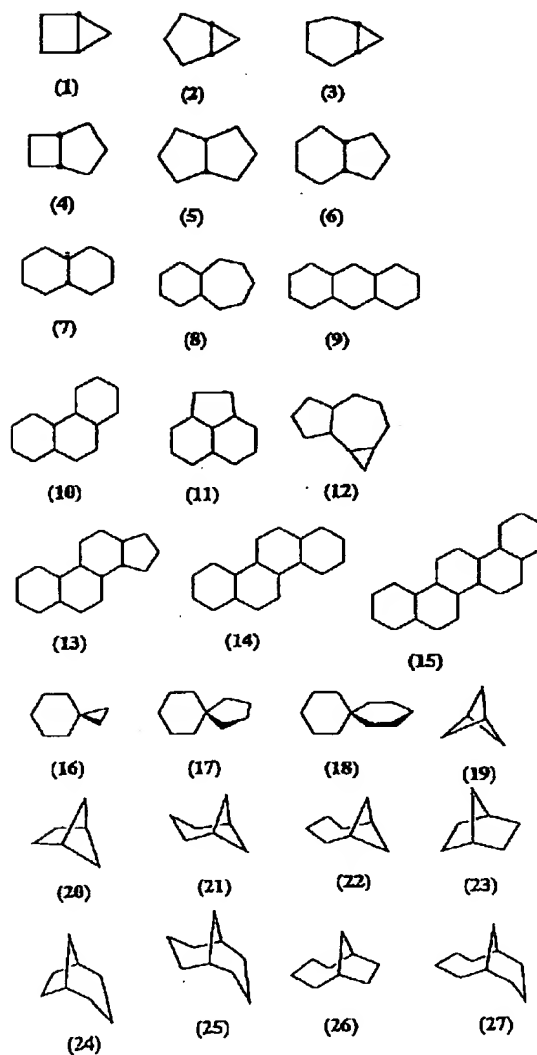
【0107】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0108】

【化46】

20

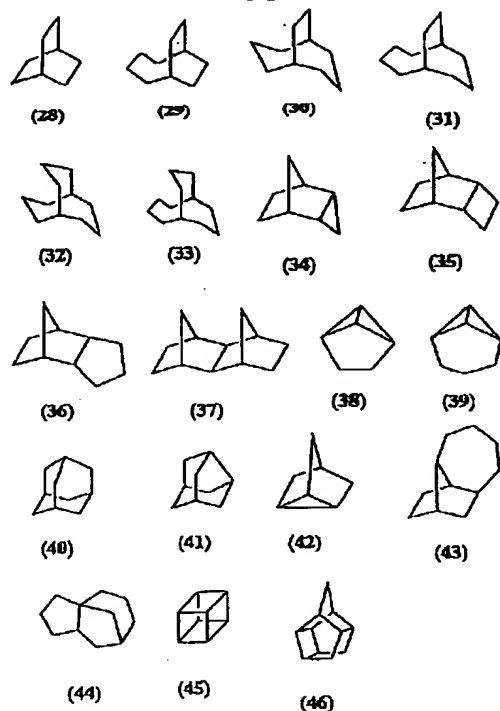
30



【0109】

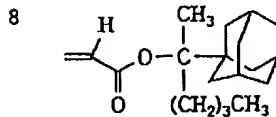
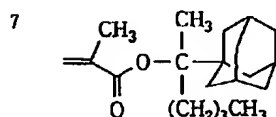
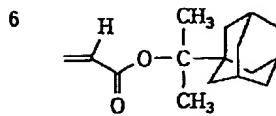
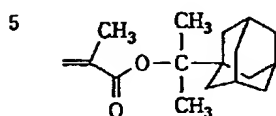
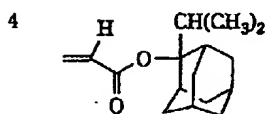
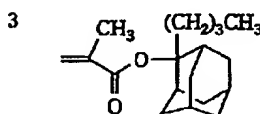
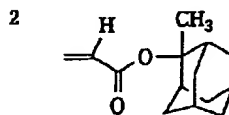
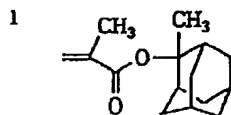
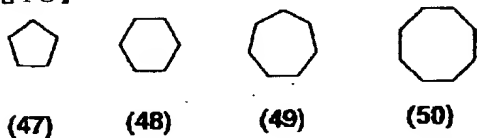
【化47】

53



【0110】

【化48】



【0115】

※ ※【化50】

54

*【0111】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

10

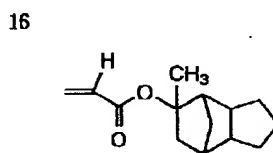
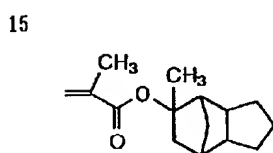
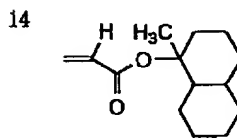
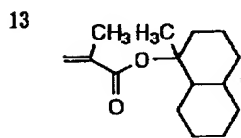
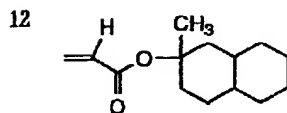
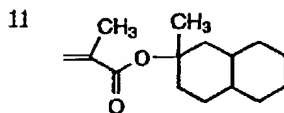
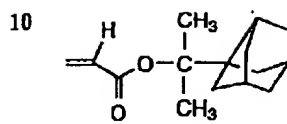
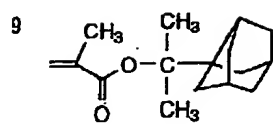
【0112】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

20

【0113】上記一般式(II)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

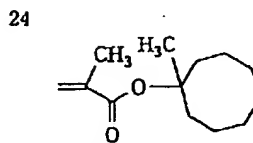
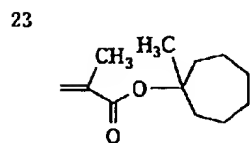
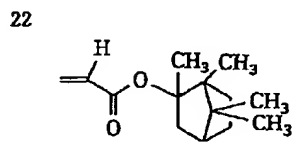
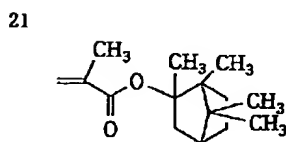
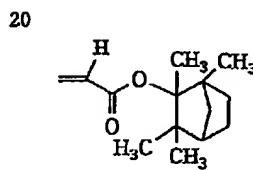
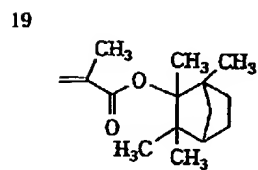
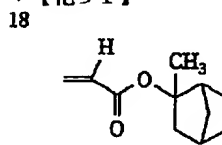
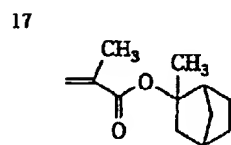
【0114】

【化49】



【0116】

* * 【化51】



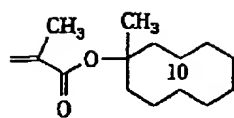
【0117】

※ ※ 【化52】

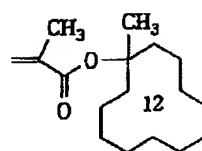
57

58

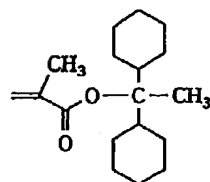
25



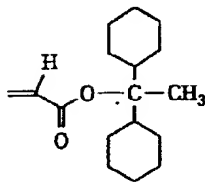
26



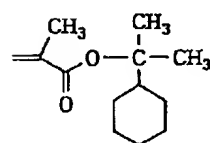
27



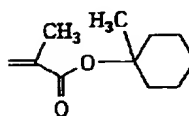
28



29



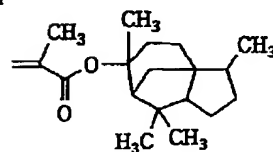
30



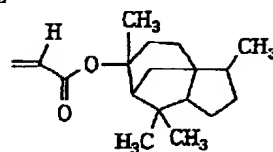
【0118】

* * 【化53】

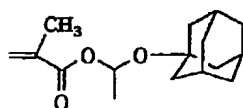
31



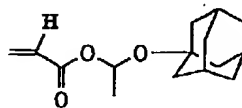
32



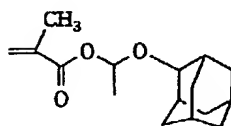
33



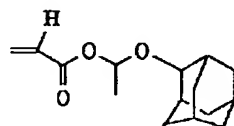
34



35

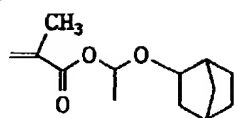


36

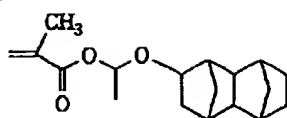


【0119】

※ ※ 【化54】

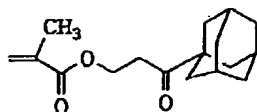
59
37

38

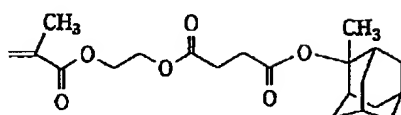


60

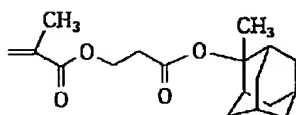
39



40



41



【0120】一般式(III)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基または塩素原子を表す。M²は、単結合又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上

の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。

【0121】上記M²におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

—[C(R_ε)(R_ξ)]_t—

式中、R_ε、R_ξは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子を挙げることができる。tは1～10の整数を表す。

【0122】橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基としては、炭素数5～8個のものが挙げられ、*50

*具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。アリーレン基としては、炭素数6～10の芳香環基が好ましく、例えばフェニレン基、ナフチレン基が挙げられる。置換アリーレン基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル等の炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。中でも好ましいM²の構造として挙げられるのは、単結合及び酸の作用によりエステル基とM²の間が解裂できる様な構造である。この様な構造としては、例えば—C(CH₃)₂—、—C(CH₃)₂CO₂—、—C(CH₃)(CH₂CH₃)CO₂—が挙げられる。中でも単結合、—C(CH₃)₂—、—C(CH₃)₂CO₂—が好ましい。

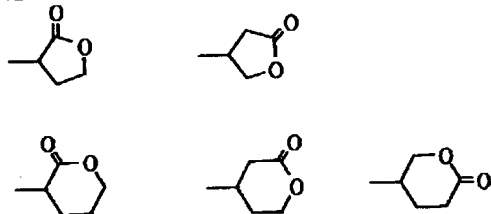
【0123】R_aは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基等が挙げられる。ここで直鎖または分岐のアルキル基の置換基としては、炭素数1～4のアルコキシ基、置換基を有していてもよいフェノキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

61

【0124】Wは、結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成するに必要な原子群を表す。上記ラクトン構造は、5又は6員環のラクトンであることが好ましく、より好ましくは下記構造のラクトンである。

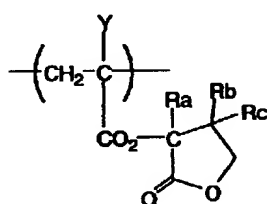
【0125】

【化55】

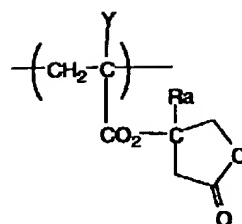


10

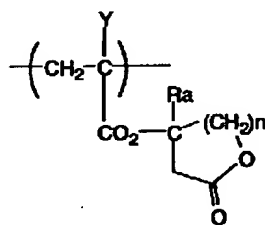
*



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

【0128】一般式 (IIIa)～(IIIc) において、Y、Raは前記一般式 (III) のY、Raと同義である。一般式 (IIIa) において、Rb、Rcは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖または分岐のアルキル基を表す。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基等が挙げられる。ここで直鎖または分岐※

30※のアルキル基の置換基としては、炭素数1～4のアルコキシ基、置換基を有していてもよいフェノキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。一般式 (IIIc) において、nは2～4の整数を表す。以下に一般式 (III) の具体例を挙げる。

【0129】

【化57】



【0131】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、ア*50

【0132】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、

5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールアロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0133】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0134】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N, N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0135】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0136】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)；

【0137】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0138】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0139】本発明に係る樹脂において、一般式(I)で表される繰返し単位、並びに一般式(II)及び(III)で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストのO₂プラズマエッチング耐性、感度、パターンクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る樹脂における一般式(I)で表される繰返し単位と一般式(II)で表される繰返し単位のモル比率(一般式(I):一般式(II))は5:95~99:1、好ましくは7:93~95:5であり、更に好ましくは10:90~90:10である。一般式(I)で表される繰返し単位と一般式(III)で表される繰返し単位のモル比率(一般式(I):一般式(III))は、5:95~99:1、好ましくは7:93~95:5であり、更に好ましくは10:90~90:10である。

【0140】また、一般式(I)で表される繰返し単位と一般式(II)で表される繰返し単位に更に一般式(III)で表される繰返し単位を含有する酸分解性樹脂においては、その全単量体繰返し単位中において、一般式(III)で表される繰返し単位が5モル%以上含有されることが好ましく、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上である。

【0141】また、上記以外の更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有率も所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般に、本発明の酸分解性樹脂の全単量体繰返し単位中において、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位は50モル%以下含有することが適当であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の量がこの範囲内において、本発明の効果を十分に発揮しつつ、該共重合成分による改良効果を良好に発現することができる。

【0142】本発明の酸分解性樹脂は、一般式(I)及び一般式(II)で表される繰返し単位に相当する各単量体、あるいは一般式(I)及び一般式(III)で表される繰返し単位に相当する各単量体、あるいは一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される繰返し単位に相当する各単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下で共重合して合成することができる。また、本発明の酸分解性樹脂において、上記更なる共重合成分を含有する場合には、一般式(I)及び一般式(II)で表される繰返し単位に相当する各単量体、あるいは一般式(I)及び一般式(III)で表される繰

67

り返し単位に相当する各単量体、あるいは一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰返し単位に相当する各単量体に、該共重合成分に相当する単量体を加えてラジカル重合することで合成することができる。

【0143】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

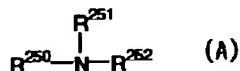
【0144】本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる樹脂（ポリマー）の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0145】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤としてアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、アロピレングリコールモノメチルエーテル、アロピレングリコールモノエチルエーテル等のアロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等のヒルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれた少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0146】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、有機塩基性化合物を含有することが好ましい。これにより経時での感度変動が小さくなる。有機塩基性化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0147】

【化58】



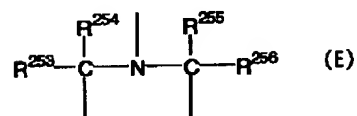
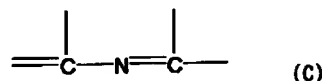
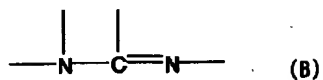
【0148】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は

68

互いに結合して環を形成してもよい。

【0149】

【化59】



【0150】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0151】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0152】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン

ン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルホリン、N-(2-アミノエチル)モルホリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報〔0005〕に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0153】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

【0154】中でも、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0155】これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0156】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、界面活性剤を含有することが好ましく、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有することが好ま

しい。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤が特に好ましい。これにより疎密依存性が改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10 【0157】使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

20 【0158】他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

40 【0159】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

50 【0160】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜

の膜厚は0.4～1.5 μ mが好ましい。上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー(193nm)が好ましい。

【0161】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-アプロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0162】本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比(下層と上層レジストとのエッチング速度比)は10～100と充分大きく取ることができる。

【0163】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FHiシリーズあるいはオーリン社製OIRシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当

な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0164】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホットエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

【0165】本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトレジスト操作においてなんら変質(硬化等)されていないので、各公知のフォトレジスト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0166】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0167】合成例1(樹脂(1)の合成)

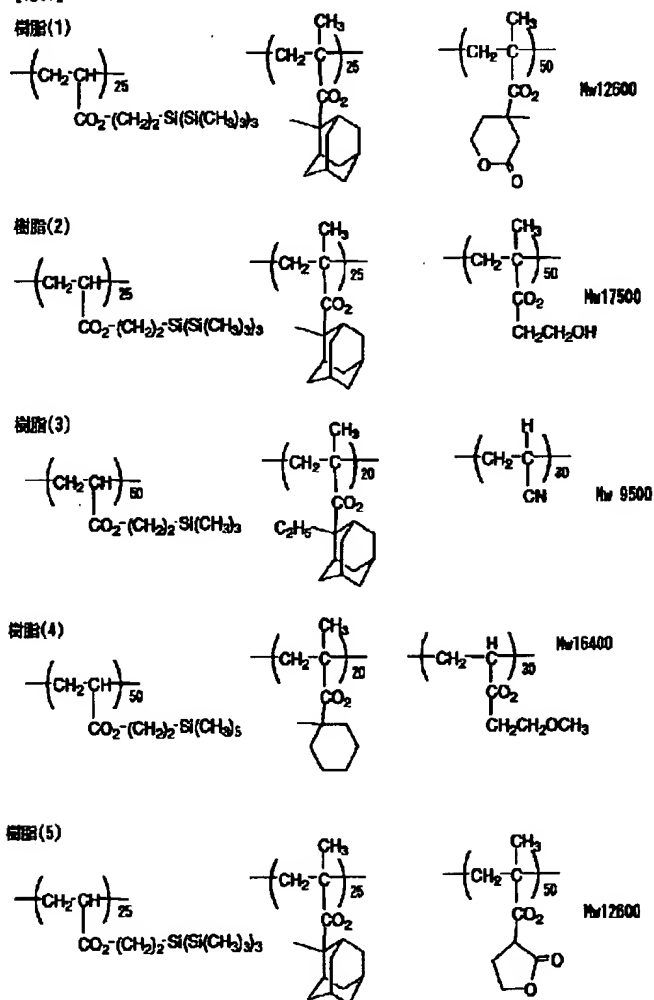
トリス(トリメチルシリル)-2-ヒドロキシエチルシラン29.1gを乾燥THF200mlに加え、そこへ4-ジメチルアミノピリジン11.2gを添加した。反応液を0℃に冷却した後、そこへアクリル酸クロリド14.0gを1時間かけて滴下した。反応液を室温に戻しながらさらに5時間反応させた。反応液を減圧下濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりアクリレートモノマーを得た。このアクリレートモノマー17.3gにメタクリル酸アダマンチルエステル11.1gと、特開平9-90637号に記載の方法で合成した

メタクリル酸メバロニックラクトンエステル18.8gをTHF/DMAc(4/1)に溶解させ、固形分35%の溶液を調製した。これを三口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬(株)製開始剤V-60を1モル%加え反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し *

*し、乾燥して樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で12600であった。上記と同様な方法で、樹脂(2)~(7)を得た。上記樹脂(1)~(7)の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

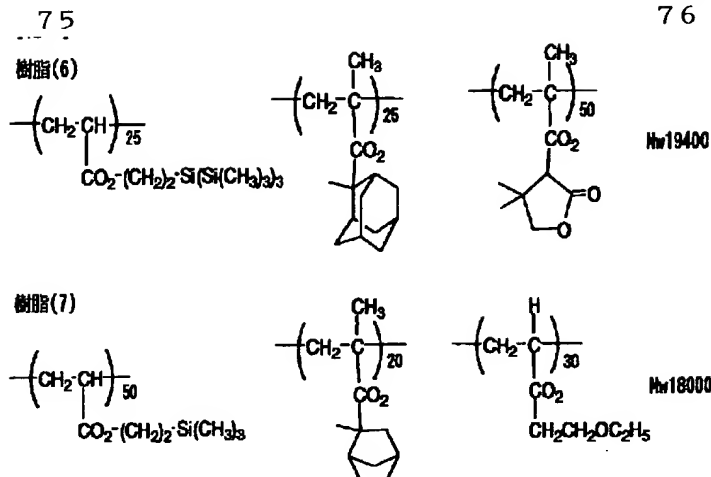
【0168】

【化60】



【0169】

※ ※ 【化61】



【0170】合成例2（樹脂(8)の合成）

トリス（トリメチルシリル）－2－ヒドロキシエチルシラン29.1gを乾燥THF200mlに加え、そこへ4－ジメチルアミノピリジン11.2gを添加した。反応液を0℃に冷却した後、そこへアクリル酸クロリド14.0gを1時間かけて滴下した。反応液を室温に戻しながらさらに5時間反応させた。反応液を減圧下濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりアクリレートモノマーを得た。このアクリレートモノマー17.3gに、特開平9-90637号に記載の方法で合成したメバロニックラクトンメタクリレート29.7gをTHFに溶解させ、固形分40%の溶液を調製した。これを三ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加*

* 熱した。反応温度が安定したところで和光純薬（株）製開始剤V-60を1mol%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。析出した粉体をろ過取り出しし、乾燥して樹脂(1)を得た。得られた樹脂(8)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で16600であった。

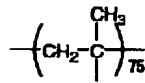
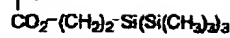
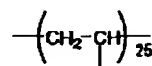
【0171】上記と同様な方法で樹脂(9)～(14)を得た。上記樹脂(8)～(14)の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

【0172】

【化62】

77

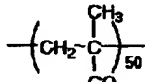
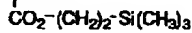
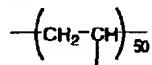
樹脂(8)



Mw16600



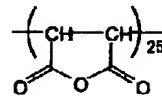
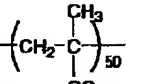
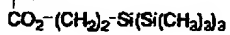
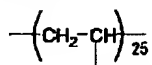
樹脂(9)



Mw10300



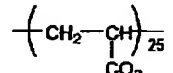
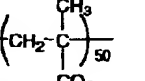
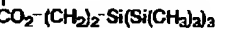
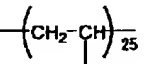
樹脂(10)



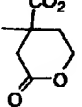
Mw9300



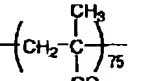
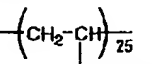
樹脂(11)



Mw13500



樹脂(12)



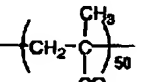
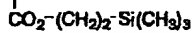
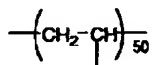
Mw16600



【0173】

* * 【化63】

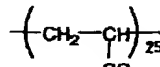
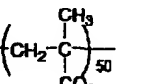
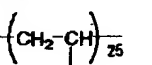
樹脂(13)



Mw19300



樹脂(14)



Mw15500



【0174】実施例1～28及び比較例1～6
(ポジ型レジスト組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した表1～2に示す樹脂をそれぞれ2g、表1～2に示す光酸発生剤120mg、有機塩基性化合物15mg、界面活性剤10mgを配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテ※50

※ルアセテート(PGMEA)に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターでろ過し、実施例1～28のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1～6として、各々上記樹脂と光酸発生剤を用いる以外は、上記実施例1～28と同様にポジ型レジスト組成物を調製し

【0175】界面活性剤としては、

W-1: メガファックF176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W-2: メガファックR08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製)

W-4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5: トロイゾルS-366 (トロイケミカル (株) 製)

有機塩基性化合物として、

1: DBU (1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)

2: DMAP (4-ジメチルアミノピリジン)

3: TPI (2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール) を表す。

【0176】(評価試験) シリコンウエハーにFHi-028Dレジスト (フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト) をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒ベークして0.20μmの膜厚で塗設した。

【0177】こうして得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパーに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド現像液 (2.38%) で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。これらの評価結果を表1に示す。

【0178】〔感度〕: 感度は、ピッチ幅1/10の0.18μmのコンタクトホールサイズを再現する露光量を感度とし、実施例1のレジストの露光量を1.0としたときの相対露光量を相対感度 (他のレジスト露光量/実施例1の露光量) として表現した。

〔解像力〕: コンタクトホールの解像力は、ピッチ幅1/10の0.18μmのコンタクトホールサイズを再現する露光量で解像できる限界のコンタクトホールサイズ (μm) でもって表す。

10 【0179】〔パーティクル数と経時保存後のパーティクルの増加数〕: 上記のように調製したポジ型フォトレジスト組成物溶液 (塗液) について調液直後 (パーティクル初期値) と、4℃で1週間放置した後 (経時後のパーティクル数) の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。パーティクル初期値とともに、(経時後のパーティクル数) - (パーティクル初期値) で計算されるパーティクル増加数を評価した。

20 【0180】〔感度変動率〕: 上記のように調製したポジ型フォトレジスト組成物溶液 (塗液) について調液直後の感度 (保存前の露光量) を上記のように評価し、上記組成物溶液を40℃で1週間放置した後の感度 (保存後の露光量) を評価し、下記式により感度変動率を評価した。

感度変動率 (%) = { (保存前の露光量) - (保存後の露光量) } / (保存前の露光量) × 100

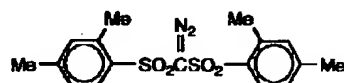
30 【0181】〔疎密依存性〕: 線幅0.20μmのラインアンドスペースパターン (密パターン) と孤立ラインパターン (疎パターン) において、それぞれ0.20μm ± 10% を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きい程疎密依存性が良好なことを示す。

【0182】

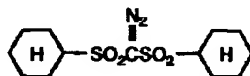
【表1】

実施例	樹脂	光酸発生剤	有機塩基性化合物	界面活性剤	感度	解像度(μm)	パーティクル初期値	パーティクル増加数	感度変動率(%)	疎密依存性(μm)
1	1	PAG4-2	1	1	1.0	0.14	5	5	5	0.7
2	2	PAG4-5	2	2	0.8	0.14	5	5	5	0.7
3	3	PAG4-6/PAG3-5 = 3/1	3	3	0.9	0.14	6	10	5	0.7
4	4	PAG4-7/PAG7-2 = 5/1	1	4	0.9	0.145	5	10	5	0.6
5	5	PAG4-18	2	5	0.9	0.14	5	5	5	0.7
6	6	PAG4-26/PAG3-28 = 2/1	3	1	0.9	0.14	5	5	5	0.7
7	7	PAG4-6/PAG7-1 = 4/1	1	2	0.9	0.14	5	10	5	0.7
8	8	PAG4-2/PAG3-28 = 2/1	2	3	1.1	0.14	5	5	5	0.7
9	9	PAG4-5	3	5	0.8	0.14	5	10	5	0.7
10	10	PAG4-6	1	1	0.9	0.14	5	10	5	0.7
11	11	PAG4-7/PAG6-17 = 2/1	2	2	0.9	0.14	5	10	5	0.7
12	12	PAG4-18	2	3	0.9	0.14	5	5	5	0.7
13	13	PAG4-26/PAG7-1 = 5/1	1	4	0.9	0.145	5	10	5	0.6
14	14	PAG4-6/PAG7-2 = 3/1	2	5	0.9	0.14	5	10	5	0.7
15	1	sI-1	3	1	0.7	0.13	<5	<5	<5	0.8
16	2	sI-3/PAG3-28 = 4/1	1	2	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
17	3	sI-5	2	3	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
18	4	sI-9/PAG4-6 = 3/1	3	5	0.7	0.13	<5	<5	<5	0.8
19	6	sI-14	1	1	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
20	6	sI-17/PAG7-2 = 4/1	2	2	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8

PAG7-1



PAG7-2



【0183】

* * 【表2】

実施例	樹脂	光酸発生剤	有機塩基性化合物	界面活性剤	感度	解像度(μm)	パーティクル初期値	パーティクル増加数	感度変動率(%)	疎密依存性(μm)
21	7	sI-3	3	3	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
22	8	sI-1	1	5	0.7	0.13	<5	<5	<5	0.8
23	9	sI-3/PAG7-1 = 3/1	2	1	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
24	10	sI-5/PAG3-29 = 4/1	3	2	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
25	11	sI-9	1	3	0.7	0.13	<5	<5	<5	0.8
26	12	sI-14/PAG6-17 = 5/1	2	5	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
27	13	sI-17	3	1	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
28	14	sI-3	1	2	0.8	0.13	<5	<5	<5	0.8
比較例1	1	PAG4-6	なし	なし	1.8	0.17	260	810	20	0.1
比較例2	2	PAG6-19	1	2	4.2	0.18	280	960	60	0.1
比較例3	8	PAG4-18	なし	なし	1.9	0.17	230	260	25	0.1
比較例4	9	PAG7-1	2	3	3.9	0.18	210	710	50	0.1
比較例5	3	PAG6-17	なし	なし	4.8	0.18	290	1090	90	0.1
比較例6	10	PAG7-2	なし	なし	5.2	0.18	310	990	100	0.1

【0184】上記表1～2に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、コンタクトホール、特にピッチが1/10以上のスペースが広いコンタクトホールパターンの解像性に優れる。また保存性に関しては特に40℃での経時変化（パーティクル増加）が少なく、更に疎密依存性に優れる。

※

【0185】

【発明の効果】本発明は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.15μm以下の高解像力を有し、しかも組成物溶液の経時保存安定性が良好で、更に疎密依存性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G03F 7/029

7/075

H01L 21/027

識別記号

FI

G03F 7/029

7/075

H01L 21/30

テマコード(参考)

502R

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AD03 BE07
BE10 BF02 BF30 BG00 CB43
CC03 FA17
4J002 BG041 BG051 BG071 ED027
EE037 EH037 EH157 EL057
EU027 EV207 EV296 FD206
FD207 GP03